#### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局





(43) 国際公開日 2005 年9 月29 日 (29.09.2005)

**PCT** 

# (10) 国際公開番号 WO 2005/091684 A1

(51) 国際特許分類7:

H05B 33/12, 33/14

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/004224

(22) 国際出願日:

2005年3月10日(10.03.2005)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-081156 2004年3月19日(19.03.2004) JJ

- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産 株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒 1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 光則 (ITO, Mitsunori) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 松浦 正英 (MATSUURA, Masahide) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 山本 弘志 (YAMAMOTO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 川村 久幸 (KAWAMURA, Hisayuki) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 細川 地潮 (HOSOKAWA, Chishio) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 渡辺喜平 (WATANABE, Kihei); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2 6 番 芝信神田ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

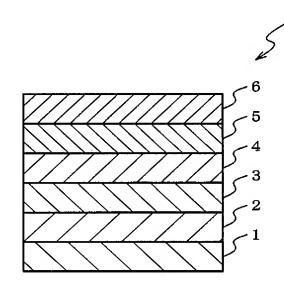
添付公開書類:

一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子



- (57) Abstract: Disclosed is a highly efficient organic EL device wherein color adjustment for obtaining white emission is easy. Specifically disclosed is an organic electroluminescent device (10) comprising at least an anode layer (1), an organic light-emitting layer and a cathode layer (6) stacked on top of one another in this order wherein the organic light-emitting layer has a multilayer structure including at least a first light-emitting layer (3) containing a fluorescent dopant and a second light-emitting layer (4) containing a phosphorescent dopant.
- (57) 要約: 白色発光を得る際の色味の調整が容易であり、高効率な有機EL素子。 少なくとも陽極層 1、有機発光層及び陰極層 6 をこの順に積層した有機エレクトロルミネッセンス素子 1 0 であって、有機発光層が少なくとも、蛍光性ドーパントを含む第一の発光層 3 と、燐光性ドーパントを含む第二の発光層 4 とを積層した有機エレクトロルミネッセンス素子。

# 明細書

有機エレクトロルミネッセンス素子

# 技術分野

- [0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。さらに詳しくは、2つの発光層を有し、白色発光に適した有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。 背景技術
- [0002] 近年、白色系有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、「エレクトロルミネッセンス」を ELと略記する)の開発は、モノカラー表示装置としての用途、バックライト等の照明用 途及びカラーフィルターを使用したフルカラー表示装置等に使用できるため積極的 に行われている。

白色系有機EL素子の色度変化は、製品としての品位を損なうだけではなく、例え ばカラーフィルターと組み合わせたフルカラー表示ディスプレイでは色再現性の低下 を引き起こす原因となるため、色度変化の少ない白色系有機EL素子が要求される。

- [0003] 有機ELにより白色発光を得る方法は数多く開示されている。これらの方法は、1種類の発光材料だけで白色を得るものは少なく、通常は、2種類又は3種類の発光材料を一つの有機ELの中で、同時に発光させている。
- [0004] 3種類の発光材料を使用する場合は、光の三原色に対応する赤、青、緑の発光の組み合わせで白色にするが、色度制御が困難であり繰り返し再現性が悪いという問題があった。

2種類の発光材料を使用する場合は、青系とその補色となる黄色 一橙色又は赤色系の発光材料を選択するが、黄色 一橙色又は赤色系の発光が強くなることが多く、色度変化を引き起こし易い。

[0005] 例えば、特開2001-52870号公報に記載された参考例1及び2に示されているように、従来の白色有機ELは青色が低下し易く、色度変化の問題点を有している。また、青色系ドーパントと黄色一橙色又は赤色系ドーパントを同時にドープし、ドープ比を調整することでも、白色発光が得られるが、赤が強くなりやすいことに加え、青から赤へエネルギー移動し易いため、赤味を帯びた白色になりがちである。従って、白

色を得るには、黄色〜橙色又は赤色系ドーパントを非常に希薄にドープする必要があり、やはり再現性が難しいという問題があった。

- [0006] さらに、発光層に隣接する正孔輸送層に、黄色〜橙色又は赤色系ドーパントをドーピングする方法がある。この方法では、正孔輸送層には電子が注入しにくいため、発光が偏りがちな黄色〜橙色又は赤色系材料をドープしても強く赤が光らない。よって白色発光を得るための青色系発光と黄色〜橙色又は赤色系発光のバランスを取りやすく、発光効率にも優れていて寿命も長いという長所がある。しかし、エネルギー移動の距離依存性の問題から、連続駆動時や高温保存時の色度変化が大きいという重大な問題があった。
- [0007] 本発明者らの知見では、励起された赤色発光の分子は正孔輸送層側界面に集中しているため、劣化により電子とホールのバランスが崩れ、界面への集中度合いが、たとえ僅かでも変化すると、青色発光はそれほど変化していないのに、赤色発光は大きく変化してしまうことが色度変化の原因である。
- [0008] また、発光層を2分割するタイプにおいて、陽極側発光層を黄色一橙色又は赤色系発光層、陰極側を青色発光層とした積層型がある。この場合、効率の面で優れているが、白色を得るためには黄色一橙色又は赤色系発光を押さえるため、黄色一橙色又は赤色系発光層に比べて、膜厚を薄くしたり、ドープ濃度を薄くする必要があり、素子作製が難しくなっていた。具体的には、黄色一橙色又は赤色系発光層の膜厚を、1~2nm程度にしなければ、白色発光とならないことが多かった。この膜厚は、通常の低分子系有機ELの分子サイズと同等レベルの薄さであることから制御が極めて難しいと言える。
- [0009] 一方、発光層の発光領域が偏りやすい陽極側の発光層を青色系発光層とすることにより、赤色に偏りがちな傾向が打ち消され、黄色一橙色又は赤色系発光層の膜厚を10~30nm程度にしても、白色発光を得ることができるようになり、駆動時の色度変化も小さくできる。

しかしながら、実用性を考えると、さらに色度変化の小さい、安定な白色系有機EL が求められている。

[0010] 本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、白色発光を得る際の色味の調整

が容易であり、かつ発光効率の高い有機EL素子を提供することを目的とする。 発明の開示

- [0011] 本発明者らは、この課題を解決するために鋭意研究したところ、陽極と陰極の間に 2層の発光層を含む素子において、蛍光性発光層と燐光性発光層の両方を形成す ることにより、色味の調整が容易にできることを見出し、本発明を完成させた。
- [0012] 本発明によれば、以下の有機EL素子及び表示装置が提供される。
  - 1. 少なくとも陽極層、有機発光層及び陰極層をこの順に積層した有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記有機発光層が少なくとも、蛍光性ドーパントを含む第一の発光層と、燐光性ドーパントを含む第二の発光層とを積層した有機エレクトロルミネッセンス素子。

- 2. 前記第一の発光層が、第二の発光層よりも陽極側にある1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- 3. 前記第一の発光層が、第二の発光層よりも陰極側にある1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [0013] 4. 前記第一の発光層のホスト材料が電子輸送性化合物又は正孔輸送性化合物を 含み、前記第二の発光層のホスト材料が電子輸送性化合物又は正孔輸送性化合物 を含む1~3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
  - 5. 前記電子輸送性化合物の電子移動度が10<sup>-5</sup>cm<sup>2</sup>/V・s以上である4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
  - 6. 前記正孔輸送性化合物の正孔移動度が $10^{-4}$ cm $^2/V$ ・s以上である4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子
- [0014] 7. 前記第一の発光層の発光が、青色領域の発光、黄色〜橙色又は赤色領域の発光である1〜6のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
  - 8. 前記第二の発光層の発光が、青色領域の発光、黄色〜橙色又は赤色領域の発光である1〜7のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
  - 9. 白色発光する1~8のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
  - 10.1~9のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を含んで構成される表示装置。

[0015] 本発明によれば、陽極と陰極の間に2層の発光層を含む素子において、蛍光性発光と燐光性発光の両方を活用することにより色味の調整が容易であり、高効率な有機EL素子が提供できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の一実施形態である有機EL素子を示す図である。 発明を実施するための最良の形態

[0017] 図1は、本発明の有機EL素子の一実施形態を示す図である。

有機EL素子10は、基板(図示せず)上に陽極1、第一の有機層2、有機発光層(第一の発光層3、第二の発光層4)、第二の有機層5及び陰極6をこの順に積層した構造を有している。

この有機EL素子10は、第一の発光層3として青色系発光層を、第二の発光層4として黄色〜橙色又は赤色系発光層を積層することにより、白色の発光を得ている。

[0018] 第一の発光層3は、蛍光性ドーパントを含む発光層であり、蛍光性の光を放出する。一方、第二の発光層4は燐光性ドーパントを含む発光層であり、燐光性の光を放出する。

このように、蛍光性発光層と燐光性発光層を積層することにより、白色を得るために必要な、青色系発光と黄色一橙色又は赤色系発光のバランスを取りやすいため、どちらかの発光層の膜厚を極端に薄くしたり、ドープ濃度を極端に薄くする必要がない。その結果、2つの発光層を効率的かつ安定に発光させることができるため、色味の調整が容易で高効率な白色発光が得られる。

従って、本発明の有機EL素子は、白色発光に限られないが、白色系有機EL素子の構成として、特に適するものである。

[0019] 第一の有機層2は、正孔注入層、正孔輸送層、有機半導体層等であり、第二の有機層5は、電子輸送層、電子注入層等を示す。

本発明の有機EL素子の構成例を以下に示す。尚、白色発光系のEL素子を得る ためには、第一の発光層が青色系の発光層の場合、第二の発光層は黄色〜橙色系 又は赤色系発光層とし、第一の発光層が黄色〜橙色系又は赤色系発光層の場合、 第二の発光層は青色系の発光層とすればよい。 [0020] a. 陽極/第一発光層/第二発光層/陰極

- b. 陽極/第二発光層/第一発光層/陰極
- c. 陽極/正孔輸送層/第一発光層/第二発光層/陰極
- d. 陽極/正孔輸送層/第二発光層/第一発光層/陰極
- e. 陽極/正孔輸送層/第一発光層/第二発光層/電子輸送層/陰極
- f. 陽極/正孔輸送層/第二発光層/第一発光層/電子輸送層/陰極
- g. 陽極/正孔注入層/正孔輸送層/第一発光層/第二発光層/電子輸送層/ 陰極
- h. 陽極/正孔注入層/正孔輸送層/第二発光層/第一発光層/電子輸送層/ 陰極
- i. 陽極/正孔注入層/正孔輸送層/第一発光層/第二発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極
- j. 陽極/正孔注入層/正孔輸送層/第二発光層/第一発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極
- [0021] これらの構成のうち、i、iの構成が好ましい。

尚、本発明においては、第一の発光層(蛍光性ドーパントを包含する発光層)と、第二の発光層(燐光性ドーパントを包含する発光層)が積層してあれば、その他の構成については特に限定されるものではなく、例えば、発光層を3層以上形成しても、また、発光層の間に電荷障壁層等を挿入してもよい。

以下、本発明の特徴的部分である第一の発光層と第二の発光層について説明する。その他の構成要素である有機層、無機化合物層、陽極、陰極等の構成や製法については、一般的な構成を採ることができるため、簡単に説明する。

# [0022] 1. 第一の発光層

第一の発光層は、ホスト材料と蛍光性ドーパントを含む。

ホスト材料の例としては、スチリル誘導体、アリーレン誘導体、芳香族アミン誘導体、 又は8-ヒドロキシキノリンとその誘導体が挙げられる。

好ましいスチリル誘導体は、ジスチリル誘導体、トリススチリル誘導体、テトラスチリル 誘導体又はスチリルアミン誘導体である。 WO 2005/091684 6 PCT/JP2005/004224

好ましいアリーレン誘導体は、アントラセン誘導体、特にアリールアントラセン骨格を 含有する化合物である。

[0023] スチリル誘導体及びアントラセン誘導体としては、例えば、下記式[1]〜[6]で示される化合物挙げられる

[0024] [化1]

$$R^1$$
 $R^6$ 
 $R^7$ 
 $Ar^1$ 
 $R^6$ 
 $R^6$ 
 $R^6$ 
 $R^6$ 
 $R^6$ 
 $R^6$ 
 $R^6$ 

「式中、R<sup>1</sup>〜R<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基 、置換もしくは未置換の炭素原子数1~20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭 素原子数1~20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6~30のアリー ルオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1~20のアルキルチオ基、置換もしく は未置換の炭素原子数6~30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 7~30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5~30の単環基、置換もしくは 未置換の炭素原子数10~30の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 5-30の複素環基である。 $Ar^{1}$ 及び $Ar^{2}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の 炭素原子数6~30のアリール基又は置換もしくは未置換のアルケニル基であり、置 換基としては、置換もしくは未置換の炭素原子数1~20のアルキル基、置換もしくは 未置換の炭素原子数1~20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6~ 30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1~20のアルキルチオ基 、置換もしくは未置換の炭素原子数6~30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の 炭素原子数6~30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5~30の単環基、 置換もしくは未置換の炭素原子数10~30の縮合多環基又は置換もしくは未置換の 炭素原子数5~30の複素環基である。〕

# [0025] [化2]

「式中、R<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基 、置換もしくは未置換の炭素原子数1~20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭 素原子数1~20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6~30のアリー ルオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1~20のアルキルチオ基、置換もしく は未置換の炭素原子数6〜30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 7〜30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5〜30の単環基、置換もしくは 未置換の炭素原子数10~30の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 5~30の複素環基である。Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の 炭素原子数6~30のアリール基又は置換もしくは未置換のアルケニル基であり、置 換基としては、置換もしくは未置換の炭素原子数1~20のアルキル基、置換もしくは 未置換の炭素原子数1~20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6~ 30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1~20のアルキルチオ基 、置換もしくは未置換の炭素原子数6~30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の 炭素原子数6~30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5~30の単環基、 置換もしくは未置換の炭素原子数10~30の縮合多環基又は置換もしくは未置換の 炭素原子数5~30の複素環基である。〕

#### [0026] [化3]

〔式中、R¹ーR¹0は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基

、置換もしくは未置換の炭素原子数1〜20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭 素原子数1〜20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6〜30のアリー ルオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1~20のアルキルチオ基、置換もしく は未置換の炭素原子数6〜30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 7~30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5~30の単環基、置換もしくは 未置換の炭素原子数10~30の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 5~30の複素環基である。Ar3及びAr4は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の 炭素原子数6~30のアリール基又は置換もしくは未置換のアルケニル基であり、置 換基としては、置換もしくは未置換の炭素原子数1~20のアルキル基、置換もしくは 未置換の炭素原子数1~20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6~ 30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1~20のアルキルチオ基 、置換もしくは未置換の炭素原子数6〜30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の 炭素原子数6~30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5~30の単環基、 置換もしくは未置換の炭素原子数10~30の縮合多環基、置換もしくは未置換の炭 素原子数5~30の複素環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数4~40のアルケ ニル基である。lは1~3、mは1~3、かつl+m≥2である。]

#### [0027] [化4]

$$R^2$$
 $R^3$ 
 $R^4$ 
 $R^5$ 
 $R^8$ 
 $R^7$ 
 $R^8$ 
 $R^7$ 
 $R^8$ 
 $R^7$ 
 $R^8$ 
 $R^7$ 
 $R^8$ 
 $R^7$ 
 $R^8$ 
 $R^7$ 
 $R^8$ 
 $R^9$ 
 $R^9$ 

〔式中、R¹ーR²は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1ー20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1ー20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6〜30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1〜20のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6〜30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6〜30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5〜30の単環基、置換もしくは

未置換の炭素原子数10~30の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数5~30の複素環基である。Ar³及びAr⁴は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6~30のアリール基又は置換もしくは未置換のアルケニル基であり、置換基としては、置換もしくは未置換の炭素原子数1~20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6~30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1~20のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6~30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6~30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6~30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5~30の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数1~30の縮合多環基、置換もしくは未置換の炭素原子数5~30の複素環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数4~40のアルケニル基である。〕

# [0028] [化5]

[式中、 $R^{11}$ ~ $R^{20}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルケニル基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシル基、アリーロキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基又は置換してもよい複素環式基を示し、a及びbは、それぞれ1~5の整数を示し、それらが2以上の場合、 $R^{11}$ 同士又は $R^{12}$ 同士は、それぞれにおいて、同一でも異なっていてもよく、また $R^{11}$ 同士又は $R^{12}$ 同士が結合して環を形成していてもよいし、 $R^{13}$ と $R^{14}$ 、 $R^{15}$ と $R^{16}$ 、 $R^{17}$ と $R^{18}$ 、 $R^{19}$ と $R^{20}$ がたがいに結合して環を形成していてもよい。 $L^{1}$ は単結合又は $R^{12}$ 日本が表である)又はアリーレン基を示す。]

[0029] [化6]

[式中、 $R^{21}$ ~ $R^{30}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルケニル基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシル基、アリーロキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基又は置換してもよい複数環式基を示し、c、d、e及びfは、それぞれ1~5の整数を示し、それらが2以上の場合、 $R^{21}$ 同士、 $R^{22}$ 同士、 $R^{26}$ 同士又は $R^{27}$ 同士は、それぞれにおいて、同一でも異なっていてもよく、また $R^{21}$ 同士、 $R^{22}$ 同士、 $R^{26}$ 同士又は $R^{27}$ 同士が結合して環を形成していてもよいし、 $R^{23}$ と $R^{24}$ 、 $R^{28}$ と $R^{29}$ がたがいに結合して環を形成していてもよい。 $L^{2}$ は単結合又は $R^{27}$ 0一、 $L^{2}$ 0一、 $L^{2}$ 1年に表である)又はアリーレン基を示す。〕

[0030] 芳香族アミン誘導体は、芳香族に置換された窒素原子を2、3又は4つ含有する化合物であり、さらに好ましくは、アルケニル基を少なくとも一つ含有する化合物である。

上記芳香族アミンとしては、例えば、下記一般式[7]~[8]で示される化合物が挙げられる。

[0031] [化7]

$$Ar^{5}$$
  $\left(N\right)_{Ar^{7}}$   $g$   $\left(7\right)$ 

〔式中、 $Ar^5$ 、 $Ar^6$ 及び $Ar^7$ は、それぞれ独立に炭素原子数6~40の置換若しくは無置換の一価の芳香族基又はスチリル基を示し、gは1~4の整数を示す。〕

[0032] [化8]

$$\begin{pmatrix}
Ar^{8} - N - \frac{1}{1} & Ar^{10} \\
Ar^{9} & Ar^{11}
\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}
Ar^{12} - \frac{1}{1} & Ar^{12} \\
Ar^{13} & Ar^{13}
\end{pmatrix} k \qquad [8]$$

[式中、Ar<sup>8</sup>、Ar<sup>9</sup>、Ar<sup>11</sup>、Ar<sup>13</sup>及びAr<sup>14</sup>は、それぞれ独立に炭素原子数6〜40の置換若しくは無置換の一価の芳香族基又はスチリル基を示し、Ar<sup>10</sup>及びAr<sup>12</sup>は、それぞれ独立に炭素原子数6〜40の置換若しくは無置換の二価の芳香族基又はスチリレン基又はを示し、h及びkはそれぞれ0〜2の整数、i及びjはそれぞれ0〜3の整数である。]

- [0033] 8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシン(一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウムを用いることができる。
- [0034] 尚、ホスト材料として、アントラセン誘導体や8-ヒドロキシキノリンとその誘導体のよう な電子輸送性の化合物を用いる場合は、青色系発光層と黄色~赤色系発光層に用 いるホスト材料は同一でも異なっていてもよい。

ホスト材料として、スチリル誘導体や芳香族アミンのような正孔輸送性の化合物を用いる場合は、青色系発光層と黄色一赤色系発光層に用いるホスト材料は異なっていることが好ましい。

[0035] 尚、上記のホスト化合物は、単独で使用しても、また、2種以上を併用してもよい。

[0036] 青色系ドーパントは、スチリルアミン、アミン置換スチリル化合物及び縮合芳香族環含有化合物の中から選ばれる少なくとも一種類であることが好ましい。

青色系ドーパントは、異なる複数の化合物から構成されていてもよい。

スチリルアミン及びアミン置換スチリル化合物としては、例えば下記式[9]、[10]で 示される化合物が挙げられる。 [0037] [化9]

$$Ar^{5}$$
 $Ar^{7}$ 
 $p$ 
 $(9)$ 

〔式中、 $Ar^5$ 、 $Ar^6$ 及び $Ar^7$ は、それぞれ独立に、炭素原子数6~40の置換もしくは 無置換の芳香族基又はスチリル基を示し、pは1~3の整数を示す。〕

[0038] [化10]

$$U-Ar^{15} - (C = C - Ar^{16})_{q} V$$

$$E^{1} E^{2} \qquad (10)$$

〔式中、Ar<sup>15</sup>及びAr<sup>16</sup>は、それぞれ独立に、炭素原子数6~30のアリーレン基、E<sup>1</sup>及びE<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、炭素原子数6~30のアリール基もしくはアルキル基、水素原子又はシアノ基を示し、qは1~3の整数を示す。U及び/又はVはアミノ基を含む置換基であり、該アミノ基がアリールアミノ基であると好ましい。〕

[0039] 上記縮合芳香族環含有化合物としては、例えば下記式[11]で示される化合物が 挙げられる。

「0040] 「化11]

$$(A-)_r$$
B [11]

〔式中、Aは炭素原子数1~16のアルキル基もしくはアルコキシ基、炭素原子数6~30の置換もしくは未置換のアリール基、炭素原子数6~30の置換もしくは未置換のアルキルアミノ基、又は炭素原子数6~30の置換もしくは未置換のアリールアミノ基、Bは炭素原子数10~40の縮合芳香族環基を示し、rは1~4の整数を示す。〕

[0041] 黄色〜橙色又は赤色系ドーパントは、少なくとも一つのフルオランテン骨格又はペリレン骨格を有する蛍光性化合物が使用でき、例えば下記式[12]〜[28]で示される化合物が挙げられる。

[0042] [化12]

$$X^{1}$$
 $X^{12}$ 
 $X^{11}$ 
 $X^{10}$ 
 $X^{9}$ 
 $X^{8}$ 
 $X^{7}$ 
 $X^{8}$ 
 $X^{10}$ 
 $X^{10}$ 

$$x^{1}$$
 $x^{14}$ 
 $x^{13}$ 
 $x^{12}$ 
 $x^{11}$ 
 $x^{10}$ 
 $x^$ 

$$X^{10}$$
 $X^{15}$ 
 $X^{14}$ 
 $X^{13}$ 
 $X^{12}$ 
 $X^{10}$ 
 $X$ 

$$X^{2}$$
 $X^{3}$ 
 $X^{4}$ 
 $X^{5}$ 
 $X^{6}$ 
 $X^{7}$ 
 $X^{16}$ 
 $X^{15}$ 
 $X^{14}$ 
 $X^{13}$ 
 $X^{12}$ 
 $X^{11}$ 

$$X^{12}$$
 $X^{12}$ 
 $X^{11}$ 
 $X^{10}$ 
 $X^{8}$ 
 $X^{8}$ 
 $X^{7}$ 
 $X^{8}$ 
 $X^{8}$ 

WO 2005/091684 14 PCT/JP2005/004224

〔式中、X¹~X²⁰は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1~20のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1~20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6~30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数6~30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6~30のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数1~30のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数1~30のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数7~30のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数8~30のアルケニル基であり、隣接する置換基及びX¹~X²⁰は結合

[26]

して環状構造を形成していてもよい。隣接する置換基がアリール基の時は、置換基は同一であってもよい。〕

また、式[12]〜[26]の化合物は、アミノ基又はアルケニル基を含有すると好ましい

# [0043] [化13]

[式中、 $X^{21}$ ー $X^{24}$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1~20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6~30のアリール基であり、 $X^{21}$ と $X^{22}$ 及び/又は $X^{23}$ と $X^{24}$ は、炭素一炭素結合又は一〇一、一Sーを介して結合していてもよい。 $X^{25}$ ー $X^{36}$ は、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1~20のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1~20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6~30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数6~30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6~30のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数7~30のアリールアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数7~30のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数8~30のアルケニル基であり、隣接する置換基及び $X^{25}$ ー $X^{36}$ は結合して環状構造を形成していてもよい。各式中の置換基 $X^{25}$ ー $X^{36}$ の少なくとも一つがアミノ基又はアルケニル基を含有すると好ましい。〕

[0044] また、フルオランテン骨格を有する蛍光性化合物は、高効率及び長寿命を得るために電子供与性基を含有することが好ましく、好ましい電子供与性基は置換もしくは

未置換のアリールアミノ基である。さらに、フルオランテン骨格を有する蛍光性化合物は、縮合環数5以上が好ましく、6以上が特に好ましい。これは、蛍光性化合物が540~700nmの蛍光ピーク波長を示し、青色系発光材料と蛍光性化合物からの発光が重なって白色を呈するからである。上記の蛍光性化合物は、フルオランテン骨格を複数有すると、発光色が黄色~橙色又は赤色領域となるため好ましい。特に好ましい蛍光性化合物は、電子供与性基とフルオランテン骨格又はペリレン骨格を有し、540~700nmの蛍光ピーク波長を示すものである。

- [0045] 蛍光性ドーパントの発光層における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.1~70質量%であり、1~30質量%が好ましい。
- [0046] 2. 第二の発光層

第二の発光層は、ホスト材料と燐光性ドーパントを含む。

燐光発光に好適なホストは、その励起状態から燐光性ドーパントへ、エネルギー移動が起こる結果、燐光性ドーパントを発光させる機能を有する化合物である。即ち、励起子エネルギーを燐光性ドーパントにエネルギー移動できる化合物ならば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

このような化合物として、ヘテロ環とカルバゾリル基から選ばれる少なくとも1つの部 分構造を分子内に包含する化合物が好ましく使用できる。

[0047] 具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8ーキノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベング

チアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンが導体、ポリフェニレンが導体、ポリフェニレンが導体、ポリファニレンが

ホスト化合物は単独で使用しても、また、2種以上を併用してもよい。

[0048] 以下に、ヘテロ環とカルバゾリル基から選ばれる少なくとも1つの部分構造を分子内に包含する化合物の具体例を例示する。ただし、ここに挙げた化合物に本発明の材料が限定される訳ではない。

## [0049] [化14]

[0050] 燐光性ドーパントとしては、三重項励起子から発光することのできる化合物である。 三重項励起子から発光する限り特に限定されないが、Ir、Ru、Pd、Pt、Os、及びRe からなる群から選択される少なくとも一つの金属を含む金属錯体であることが好ましく 、特に、ポルフィリン金属錯体又はオルトメタル化金属錯体が好ましい。ポルフィリン 金属錯体としては、ポルフィリン白金錯体が好ましい。

燐光性ドーパントは単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

[0051] オルトメタル化金属錯体を形成する配位子としては種々のものがあるが、好ましい

配位子としては、2-フェニルピリジン誘導体、7、8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チェニル)ピリジン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体等が挙げられる。

これらの誘導体は、必要に応じて置換基を有しても良い。さらに補助配位子としてアセチルアセトナート、ピクリン酸等の上記配位子以外の配位子を有していても良い。

- [0052] 燐光性の青色系ドーパントとしては、上記の金属錯体の配位子に、特に、フッ素化物、トリフルオロメチル基を導入したものが好ましい。
- [0053] 燐光性の黄色〜橙色系又は赤色系ドーパントとしては、2-フェニルキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体等が好ましい。
- [0054] 燐光性ドーパントの発光層における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.1~70質量%であり、1~30質量%が好ましい。 燐光性ドーパントの含有量が0.1質量%未満では発光が微弱でありその含有効果が十分に発揮されず、70質量%を超える場合は、濃度消光と言われる現象が顕著になり素子性能が低下する。
- [0055] 第一の発光層又は第二の発光層が青色系の発光をするときは、青色系ドーパント の最大ピーク波長は、400nm~500nmであることが好ましい。

第一の発光層又は第二の発光層が黄色〜橙色又は赤色系の発光するときは、黄色〜橙色又は赤色系ドーパントの発光の最大ピーク波長は、540nm〜700nmであることが好ましい。

- [0056] 第一の発光層及び第二の発光層には、必要に応じて、上述したホスト材料及びドーパントの他に、正孔輸送材料、電子輸送材料又はポリマーバインダー等を含有しても良い。
- [0057] 第一の発光層及び第二の発光層の各膜厚は、発光色に合わせて以下のように調整することが好ましい。

青色系発光層であるときの膜厚は、好ましくは5~30nm、より好ましくは7~30nm 、最も好ましくは10~30nmである。5nm未満では発光層形成が困難となり、色度の 調整が困難となるおそれがあり、30nmを超えると駆動電圧が上昇するおそれがある 0

黄色〜橙色又は赤色系発光層であるときの膜厚は、好ましくは5〜100nm、より好ましくは10〜50nmである。5nm未満では発光効率が低下するおそれがあり、100nmを超えると駆動電圧が上昇するおそれがある。

- [0058] 第一の発光層及び第二の発光層は、どちらを陽極側に形成してよいが、陽極側の 発光層を青色系発光層にすることが好ましい。
- [0059] 第一の発光層及び第二の発光層のホスト材料は、電子輸送性化合物及び/又は 正孔輸送性化合物であることが好ましい。これにより、発光の色度の調整が容易にで き、また、発光効率が向上する。
- [0060] 特に、第一の発光層のホスト材料を電子輸送性化合物とし、第二の発光層のホスト 材料を正孔輸送性化合物とすることが、色度及び発光効率が向上するため好ましい
- [0061] 尚、電子輸送性化合物とは、電子移動度が大きい化合物を意味し、電子移動度が  $10^{-5} \, \mathrm{cm}^2 / \mathrm{V} \cdot \mathrm{s}$ 以上であることが好ましい。このような化合物として具体的には、上述 したアントラセン誘導体や8-ビドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体等が挙げられる。
  - 一方、正孔輸送性化合物とは、正孔移動度が大きい化合物を意味し、正孔移動度が $10^{-4}$ cm<sup>2</sup>/V·s以上であることが好ましい。具体的には、上述したスチリル誘導体や芳香族アミン等が挙げられる。
- [0062] 電子移動度及び正孔移動度は、Time of Flight法等により、測定することができる。Time of Flight法による移動度測定は、オプテル社TOF-301等を用いて行なうことができる。
- [0063] 3. その他の構成要素

#### (1)第一の有機層

陽極と第一の発光層の間に、第一の有機層として、正孔注入層、正孔輸送層又は 有機半導体層等を設けることができる。正孔注入層又は正孔輸送層は、発光層への 正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化 エネルギーが通常5. 5eV以下と小さい。正孔注入層はエネルギーレベルの急な変 化を緩和する等、エネルギーレベルを調整するために設ける。正孔注入層又は正孔 輸送層としては、より低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さら に正孔の移動度が、例えば、 $10^4$ ~ $10^6$ V/cmの電界印加時に、少なくとも $10^{-6}$ cm<sup>2</sup>/V·sであるものが好ましい。

- [0064] 正孔注入層又は正孔輸送層を形成する材料としては、上記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。
- このような正孔注入層又は正孔輸送層の形成材料としては、具体的には、例えばト [0065] リアゾール誘導体(米国特許3,112,197号明細書等参照)、オキサジアゾール誘 導体(米国特許3, 189, 447号明細書等参照)、イミダゾール誘導体(特公昭37-1 6096号公報等参照)、ポリアリールアルカン誘導体(米国特許3,615,402号明細 書、同第3,820,989号明細書、同第3,542,544号明細書、特公昭45-555号 公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同 56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656 号公報等参照)、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体(米国特許第3, 180, 729 号明細書、同第4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065 号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同5 6-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546 号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3,615,404号明細書、特 公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-5 3435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照)、アリールア ミン誘導体(米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 180, 703号明細書、同第 3,240,597号明細書、同第3,658,520号明細書、同第4,232,103号明細書 、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号 公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、 同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照)、アミノ置換カル コン誘導体(米国特許第3,526,501号明細書等参照)、オキサゾール誘導体(米

国特許第3,257,203号明細書等に開示のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照)、シラザン誘導体(米国特許第4,950,950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー(特にチオフェンオリゴマー)等を挙げることができる。

- [0066] 上記のものの他に、ポルフィリン化合物(特開昭63-2956965号公報等に開示のもの)、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)、芳香族第三級アミン化合物を用いることもできる。また米国特許第5,061,569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば、4,4'ービス(N-(1-ナフチル)ーN-フェニルアミノ)ビフェニル、また特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンコニットが3つスターバースト型に連結された4,4',4"ートリス(N-(3-メチルフェニル)(-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン等を挙げることができる。さらに、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリディン系化合物の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入層又は正孔輸送層の材料として使用することができる。
- [0067] 正孔注入層又は正孔輸送層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる一層で 構成されてもよいし、また、正孔注入層又は正孔輸送層とは別種の化合物からなる

正孔注入層又は正孔輸送層を積層したものであってもよい。

- [0068] 正孔注入層又は正孔輸送層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは、20~20 0nmである。
- [0069] 有機半導体層は、発光層への正孔注入又は電子注入を助ける層であって、10<sup>-10</sup> S/cm以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマーや特開平8-193191号公報に記載の含アリールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミンデンドリマー等の導電性デンドリマー等を用いることができる。有機半導体層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは、10~1,000nmである。
- [0070] 陽極に最も近い有機層には、酸化剤を含有させてもよい。好ましい酸化剤は、電子吸引性又は電子アクセプターである。好ましくはルイス酸、各種キノン誘導体、ジシアノキノジメタン誘導体、芳香族アミンとルイス酸で形成された塩類である。特に好ましいルイス酸は、塩化鉄、塩化アンチモン、塩化アルミニウム等である。
- [0071] (2)第二の有機層

陰極と発光層の間に、第二の有機層として、電子注入層又は電子輸送層等を設けることができる。電子注入層又は電子輸送層は、発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きい。電子注入層はエネルギーレベルの急な変化を緩和する等、エネルギーレベルを調整するために設ける。

- [0072] 電子輸送層は数nm〜数 $\mu$ mの膜厚で適宜選ばれるが、 $10^4$ 〜 $10^6$ V/cmの電界 印加時に電子移動度が $10^{-5}$ cm $^2$ /Vs以上であるものが好ましい。
- [0073] 電子輸送層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体が好適である。

上記8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシン( 一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物が挙げられる。

例えば、上述したAlgを電子注入層として用いることができる。

[0074] 一方、オキサジアゾール誘導体としては、下記の式で表される電子伝達化合物が 挙げられる。 [化15]

$$Ar^{22}$$
  $Ar^{23}$   $O$   $Ar^{24}$   $Ar^{25}$ 

(式中、 $Ar^{17}$ ,  $Ar^{18}$ ,  $Ar^{19}$ ,  $Ar^{21}$ ,  $Ar^{22}$ ,  $Ar^{25}$ はそれぞれ置換又は無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なっていてもよい。また $Ar^{20}$ ,  $Ar^{23}$ ,  $Ar^{24}$ は置換又は無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なっていてもよい)

- [0075] ここでアリール基としてはフェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基が挙げられる。またアリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基等が挙げられる。また置換基としては炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。この電子伝達化合物は薄膜形成性のものが好ましい。
- [0076] 上記電子伝達性化合物の具体例としては下記のものを挙げることができる。 [化16]

[0077] その他の電子伝達性化合物の具体例としては下記のものを挙げることができる。 下記式で表される含窒素複素環誘導体

[化17]

(式中、A<sup>1</sup>~A<sup>3</sup>は、窒素原子又は炭素原子である。

Rは、置換基を有していてもよい炭素数6~60のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数3~60のヘテロアリール基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキン基であり、nは0から5の整数であり、nが2以上の整数であるとき、複数のRは互いに同一又は異なっていてもよい。

また、隣接する複数のR基同士で互いに結合して、置換又は未置換の炭素環式脂肪族環、あるいは、置換又は未置換の炭素環式芳香族環を形成していてもよい。

Ar<sup>26</sup>は、置換基を有していてもよい炭素数6~60のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数3~60のヘテロアリール基である。

Ar<sup>27</sup>は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のハロアルキル基 、炭素数1~20のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~60のアリール 基、置換基を有していてもよい炭素数3~60のヘテロアリール基である。

ただし、Ar<sup>26</sup>、Ar<sup>27</sup>のいずれか一方は置換基を有していてもよい炭素数10~60の縮合環基、置換基を有していてもよい炭素数3~60のヘテロ縮合環基である。

L<sup>3</sup>、L<sup>4</sup>は、それぞれ単結合、置換基を有していてもよい炭素数6〜60の縮合環、置換基を有していてもよい炭素数3〜60のヘテロ縮合環又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基である。)

[0078] 下記式で表される含窒素複素環誘導体

HAr-L<sup>5</sup>-Ar<sup>28</sup>-Ar<sup>29</sup>

(式中、HArは、置換基を有していても良い炭素数3~40の含窒素複素環であり、 L<sup>5</sup>は、単結合、置換基を有していてもよい炭素数6~60のアリーレン基、置換基を 有していてもよい炭素数3~60のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよい フルオレニレン基であり、

Ar<sup>28</sup>は、置換基を有していてもよい炭素数6~60の2価の芳香族炭化水素基であり、

Ar<sup>29</sup>は、置換基を有していてもよい炭素数6~60のアリール基又は、 置換基を有していてもよい炭素数3~60のヘテロアリール基である。)

[0079] 特開平第09-087616号公報に示されている、下記式で表されるシラシクロペンタ ジエン誘導体を用いた電界発光素子

[化18]

$$R^{34}$$
  $R^{32}$   $R^{32}$   $R^{34}$   $R^{34}$   $R^{31}$   $R^{31}$ 

(式中、 $Q^1$ 及び $Q^2$ は、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環又は $Q^1$ と $Q^2$ が結合して飽和又は不飽和の環を形成した構造であり、 $R^{31}$ ー $R^{34}$ は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ

WO 2005/091684 26 PCT/JP2005/004224

基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ 基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリー ルオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニル オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、ス ルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール 基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホ ルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イ ソチオシアネート基もしくはシアノ基又は隣接した場合には置換若しくは無置換の環 が縮合した構造である。)

[0080] 特開平第09-194487号公報に示されている下記式で表されるシラシクロペンタジ エン誘導体

[化19]

(式中、Q³及びQ⁴は、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換もしくは無置換のヘテロ環又はQ³とQ⁴が結合して飽和もしくは不飽和の環を形成した構造であり、R³5~R³8は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルキン基、アリールカルボニル基、アリールカルボニル基、アリールカルボニル基、アリールカルボニル基、アリールカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミルオキシ基、オルシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、イソシアオート基、イソシアオート基、イソチオシア

ネート基、もしくはシアノ基又は隣接した場合には置換もしくは無置換の環が縮合した構造である(但し、 $R^{35}$ 及び $R^{38}$ がフェニル基の場合、 $Q^3$ 及び $Q^4$ は、アルキル基及びフェニル基ではなく、 $R^5$ 及び $R^{38}$ がチエニル基の場合、 $Q^3$ 及び $Q^4$ は、一価炭化水素基を、 $R^{36}$ 及び $R^{37}$ は、アルキル基、アリール基、アルケニル基又は $R^{36}$ と $R^{37}$ が結合して環を形成する脂肪族基を同時に満たさない構造であり、 $R^{35}$ 及び $R^{38}$ がシリル基の場合、 $R^{36}$ 、 $R^{37}$ 、 $Q^3$ 及び $Q^4$ は、それぞれ独立に、炭素数1から6の一価炭化水素基又は水素原子でなく、 $R^{35}$ 及び $R^{36}$ でベンゼン環が縮合した構造の場合、 $Q^3$ 及び $Q^4$ は、アルキル基及びフェニル基ではない。))

[0081] 特再第2000-040586号公報に示されている下記式で表されるボラン誘導体 [化20]

$$\begin{pmatrix}
R^{40} & Q^{5} & Q^{7} & Q^{8} \\
R^{41} & Q_{6} & R^{42} & R^{45}
\end{pmatrix}_{s}$$

(式中、 $R^{39}$ ~ $R^{46}$ 及び $Q^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、 $Q^5$ 、 $Q^6$ 及び $Q^7$ は、それぞれ独立に、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、 $Q^7$ と $Q^8$ の置換基は相互に結合して縮合環を形成してもよく、sは1~3の整数を示し、sが2以上の場合、 $Q^7$ は異なってもよい。但し、sが1、 $Q^5$ 、 $Q^6$ 及び $R^{40}$ がメチル基であって、 $R^{46}$ が水素原子又は置換ボリル基の場合、及びsが3で $Q^7$ がメチル基の場合を含まない。)

[0082] 特開平10-088121に示されている下記式で示される化合物 [化21] WO 2005/091684 28 PCT/JP2005/004224

(式中、 $Q^9$ ,  $Q^{10}$ は、それぞれ独立に、下記式(3)で示される配位子を表し、 $L^6$ は、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基、 $-OR^{47}$ ( $R^{47}$ は水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基である。)又は $-O-Ga-Q^{11}(Q^{12})(Q^{11}$ 及び $Q^{12}$ は、 $Q^9$ 及び $Q^{10}$ と同じ意味を表す。)で示される配位子を表す。)

#### [0083] [化22]

(式中、環A<sup>4</sup>及びA<sup>5</sup>は、置換基を有してよい互いに縮合した6員アリール環構造である。)

この金属錯体はn型半導体としての性質が強く、電子注入能力が大きい。さらには、錯体形成時の生成エネルギーも低いために、形成した金属錯体の金属と配位子との結合性も強固になり、発光材料としての蛍光量子効率も大きくなっている。

[0084] 上記式の配位子を形成する環A<sup>4</sup>及びA<sup>5</sup>の置換基の具体的な例を挙げると、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、secーブチル基、tertーブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基等の置換もしくは未置換のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、3ーメチルフェニル基、3ーメトキシフェニル基、3ーフルオロフェニル基、3ートリクロロメチルフェニル基、3ートリフルオロメチルフェニル基、第の置換もしくは未置換のアリール基、メトキシ基、nーブトキシ基、tertーブトキシ基、

トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3 ーテトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロー2-プロポキシ基、 6-(パーフルオロエチル)へキシルオキシ基等の置換もしくは未置換のアルコキシ基 、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェ ノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換もし くは未置換のアリールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、tertーブチルチオ基 、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等の置換もしくは未置 換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、ptert-ブチルフェ ニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフ ルオロメチルフェニルチオ基等の置換もしくは未置換のアリールチオ基、シアノ基、ニ トロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基 、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノ又はジ置換アミノ 基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシ プロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロ キシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバ モイル基、ジエチルカルバモイル基、プロイピルカルバモイル基、ブチルカルバモイ ル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルフォン酸基 、イミド基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、 ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレ ニル基等のアリール基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基 、トリアジニル基、インドリニル基、キノリニル基、アクリジニル基、ピロリジニル基、ジオ キサニル基、ピペリジニル基、モルフォリジニル基、ピペラジニル基、トリアチニル基、 カルバゾリル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、 ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾ リル基、イミダブリル基、ベンゾイミダブリル基、プラニル基等の複素環基等がある。ま た、以上の置換基同士が結合してさらなる6員アリール環もしくは複素環を形成しても 良い。

[0085] 電子を輸送する領域又は陰極と有機層の界面領域に、還元性ドーパントを含有し

てもよい。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元ができる物質と定義される。従って、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属ののハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の内ロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、希土類金属の内で、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一つの物質を好適に使用することができる。

- [0086] また、より具体的に、好ましい還元性ドーパントとしては、Na(仕事関数:2.36eV) 、K(仕事関数:2.28eV)、Rb(仕事関数:2.16eV)及びCs(仕事関数:1.95eV) からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属や、Ca(仕事関数:2.9eV) 、Sr(仕事関数:2.0〜2.5eV)、及びBa(仕事関数:2.52eV)からなる群から選択 される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられる。仕事関数が2.9eV以下のも のが特に好ましい。これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、K、Rb及びCsか らなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、Rb又 はCsであり、最も好ましのは、Csである。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が 高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の 向上や長寿命化が図られる。また、仕事関数が2.9eV以下の還元性ドーパントとし て、これら2種以上のアルカリ金属の組合わせも好ましく、特に、Csを含んだ組み合 わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRbあるいはCsとNaとKとの組み合わせである ことが好ましい。Csを組み合わせて含むことにより、還元能力を効率的に発揮するこ とができ、電子注入域への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長 寿命化が図られる。
- [0087] 本発明においては、陰極と有機層の間に絶縁体や半導体で構成される電子注入 層をさらに設けても良い。この時、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが 好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていれば

、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、LiO、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{Se}$ 及びNaOが挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、CaO、BaO、Sr O、BeO、BaS、及びCaSeが挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、LiF、NaF、KF、LiCl、KCl及びNaCl等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 及び $\text{BeF}_2$ といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

[0088] また、電子輸送層を構成する半導体としては、Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb及びZnの少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子輸送層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子輸送層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。尚、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

電子注入層又は電子輸送層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは、1〜100 nmである。

[0089] 陰極に最も近い有機層には、還元剤を含有させてもよい。好ましい還元剤は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、希土類酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類ハロゲン化物、希土類ハロゲン化物、アルカリ金属と芳香族化合物で形成される錯体である。特に好ましいアルカリ金属はCs、Li、Na、Kである。

# [0090] (3)無機化合物層

陽極及び/又は陰極に接して、無機化合物層を形成してもよい。無機化合物層は、付着改善層として機能する。無機化合物層に使用される好ましい無機化合物としては、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、希土類酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類ハロゲン化物、希土類ハロゲン化物、酸化ケイ素、酸化アルミ

ニウム、酸化ゲルマニウム、酸化リチウム、酸化チタン、酸化タンタル、窒化ケイ素、窒化タンタル、SiON、AION、LiON、TiON、TaON、C等、各種酸化物、窒化物、酸化窒化物である。特に陽極に接する層の成分としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化ケイ素、酸化ゲルマニウム、SiON、AION、Cが安定な注入界面層を形成して好ましい。また、特に陰極に接する層の成分としては、LiF、MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、NaFが好ましい。無機化合物層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは、0.1 nm~100nmである。

- [0091] 陽極と青色系光層の間、又は黄色〜橙色又は赤色系発光層と陰極の間に、他の有機層又は無機層を介在させることができる。介在層は、電子及び正孔を輸送でき、透明なものであれば制限されない。好ましい例としては、酸化In、酸化Sn、酸化Zn、硫化Zn、硫化Cd、窒化Ga、あるいはこれらの混合物が挙げられる。
- [0092] 発光層を含む各有機層及び無機化合物層を形成する方法は、特に限定されないが、例えば、蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法を適用することができる。また、得られる有機EL素子の特性が均一となり、また、製造時間が短縮できることから、電子注入層と発光層とは同一方法で形成することが好ましく、例えば、電子注入層を蒸着法で製膜する場合には、発光層も蒸着法で製膜することが好ましい。

#### [0093] (4)電極

陽極としては、仕事関数の大きい(例えば、4.0eV以上)金属、合金、電気伝導性 化合物又はこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、インジウムチン オキサイド(ITO)、インジウムジンクオキサイド、スズ、酸化亜鉛、金、白金、パラジウ ム等の1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

また、陽極の厚さも特に制限されるものではないが、10~1,000nmの範囲内の値とするのが好ましく、10~200nmの範囲内の値とするのがより好ましい。

[0094] 陰極には、仕事関数の小さい(例えば、4.0eV未満)金属、合金、電気電導性化合物又はこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、リチウム、ナトリウム、銀等の1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。また陰極の厚さも特に制限されるものではないが

、10~1000nmの範囲内の値とするのが好ましく、10~200nmの範囲内の値とするのがより好ましい。陽極又は陰極の少なくとも一方は、発光層から放射された光を外部に有効に取り出すことが出来るように、実質的に透明、より具体的には、光透過率が10%以上の値であることが好ましい。

[0095] 電極は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法、CVD法、MOCVD法、プラズマCVD法等により形成できる。 「実施例]

[0096] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

尚、各例で得られた有機EL素子の初期性能は下記により測定した。

(1)色度

所定の電圧を印可し、CIE1931色度座標を測定した。

(2) 発光効率

素子に所定の電圧を印加し、ミノルタ製輝度計CS-100にて輝度を測定し、同時にケースレー製電流計を用いて電流値を測定した。これらの測定値より算出した。

[0097] 実施例1

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極(陽極)付きガラス基板(ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。

洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのN, N'ービス(N, N'ージフェニルー4ーアミノフェニル)ーN, Nージフェニルー4, 4'ージアミノー1, 1'ービフェニル膜(以下「TPD232膜」と略記する)を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。

TPD232膜の成膜に続けて、このTPD232膜上に膜厚20nmの4, 4'ービス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル膜(以下「NPD膜」と略記する)を成膜した。このNPD膜は正孔輸送層として機能する。

[0098] さらに、NPD膜の成膜に続けて、ホスト材料として式[29]で示されるスチリル誘導

体(DPVDPAN)と、ドーパントとして式[30]で示されるB1を、40:1の重量比で蒸 着成膜し、膜厚10nmの層とし第一の発光層とした。この第一の発光層は青色発光 する。

次いで、ホスト材料として式[31]で示されるCBPと、ドーパントとして式[32]で示されるイリジウム錯体を、30:1.5の重量比で蒸着成膜し、膜厚40nmの層とし、第二の発光層とした。この第二の発光層は赤色発光する。

### [0099] [化23]

[0100] この膜上に、電子輸送層として膜厚10nmのトリス(8-キノリノール)アルミニウム膜(

以下「Alq膜」と略記する。式[33])を成膜した。この後、Li(Li源:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層としてAlq:Li膜を10nm形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを150nm蒸着させ金属陰極を形成し有機EL発光素子を形成した

[0101] この素子の初期性能は、直流電圧8. 5Vで発光輝度95cd/m $^2$ 、効率14cd/Aであった。また、この素子はCIE1931色度座標にて(x,y)=(0.281,0.282)であり白色と確認された。

実施例1及び後述する実施例2-3、比較例1で作製した有機EL素子の、初期の輝度及び色座標の測定結果を表1に示す。

## [0102] [表1]

	初期色度	発光効率
	(x, y)	(cd/A)
実施例1	(0. 281, 0. 282)	14
実施例2	(0. 293, 0. 282)	13
実施例3	(0. 292, 0. 280)	16
実施例4	(0. 290, 0. 280)	15
比較例1	(0. 282, 0. 281)	7

#### [0103] 実施例2

CBPの代わりに式[34]で示される化合物を用いた以外は、実施例1と同様に素子を作製した。

この素子の初期性能は、直流電圧7. 5Vで発光輝度100cd $/m^2$ 、効率13cd/Aであった。また、この素子はCIE1931色度座標にて(x, y) = (0.293, 0.282)であり白色と確認された。

# [0104] [化24]

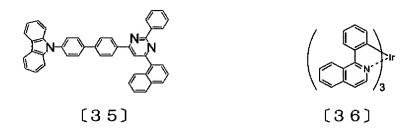
# (34)

### [0105] 実施例3

ホスト化合物とドーパント化合物を、式[31]と式[32]の代わりに式[35]と式[36]で示される化合物を用いた以外は、実施例1と同様に素子を作成した。

この素子は直流電圧7. 3Vで発光輝度100cd $/m^2$ 、効率16cd/Aであった。本材料で作製した素子はCIE1931色度座標にて(x, y) = (0.292, 0.280)であり白色と確認された。

# [0106] [化25]



#### [0107] 実施例4

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極(陽極)付きガラス基板(ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。

洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのTPD232膜を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する

TPD232膜の成膜に続けて、このTPD232膜上に膜厚20nmのNPD膜を成膜した。このNPD膜は正孔輸送層として機能する。

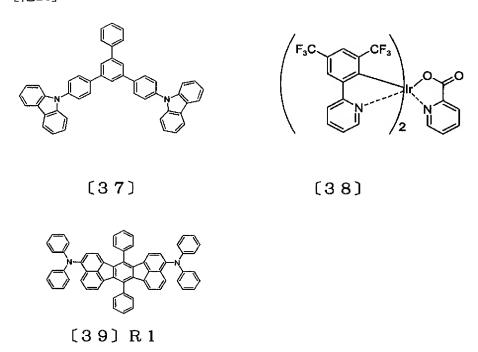
[0108] NPD膜の成膜に続けて、ホスト材料として式[37]で示される化合物と、ドーパントと

して式[38]で示されるイリジウム錯体を40:3の重量比で蒸着成膜し、膜厚30nmの層とし、第二の発光層とした。この第二の発光層は青色発光する。

次いで、ホスト材料としてスチリル誘導体DPVDPANとドーパントとして式[39]で 示されるR1(蛍光ピーク波長545nm)を、40:1の重量比で蒸着成膜し、膜厚30nm の層とし、第一の発光層とした。この第一の発光層は黄色〜赤色系発光する。

- [0109] この膜上に、電子輸送層として膜厚10nmのAlq膜を成膜した。この後、Li(Li源:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層としてAlq:Li膜を10nm形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを150nm蒸着させ金属陰極を形成し有機EL発光素子を形成した。
- [0110] この素子の初期性能は、直流電圧7. 6Vで発光輝度100cd $/m^2$ 、効率15cd/Aであった。また、この素子はCIE1931色度座標にて(x, y) = (0.290, 0.280)であり白色と確認された。

# [0111] [化26]



#### [0112] 比較例1

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極(陽極)付きガラス基板(ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。

洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのTPD232膜を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。TPD232膜の成膜に続けて、このTPD232膜上に膜厚20nmのNPD膜を成膜した。このNPD膜は正孔輸送層として機能する。

[0113] NPD膜の成膜に続けて、膜厚10nmにて式[29]で示されるスチリル誘導体DPV DPANと、式[30]で示されるB1を40:1の重量比で蒸着成膜し、青色発光層とした。

次いで、30nmにてスチリル誘導体DPVDPANと式[39]で示されるR1(蛍光ピーク波長545nm)を40:1の重量比で蒸着成膜し、黄色~赤色系発光層とした。 このように本例では、二層の発光層の両方に蛍光性のドーパントを使用した。

- [0114] 黄色〜赤色系発光層上に、電子輸送層として膜厚10nmのAlq膜を成膜し、さらに、Li(Li源:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層としてAlq:Li膜を10nm形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを150nm蒸着させ金属陰極を形成し、有機EL発光素子を形成した。
- [0115] この素子の初期性能は、直流電圧8. 3Vで発光輝度99cd/ $m^2$ 、効率7cd/Aであった。この素子はCIE1931色度座標にて(x, y) = (0.282, 0.281)であり白色と確認された。
- [0116] 表1に記載した結果から、本発明の有機EL素子では、2つの発光層を両方とも効率よく発光させることができるので、比較例1に比べて発光効率が極めて優れていることが確認できた。

## 産業上の利用可能性

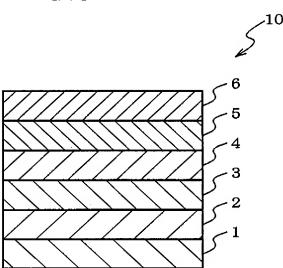
[0117] 本発明の有機EL素子は、情報表示機器、車載表示機器等の表示装置及び照明器具等に好適に使用できる。

# 請求の範囲

- [1] 少なくとも陽極層、有機発光層及び陰極層をこの順に積層した有機エレクトロルミネッセンス素子であって、
  - 前記有機発光層が少なくとも、蛍光性ドーパントを含む第一の発光層と、燐光性ドーパントを含む第二の発光層とを積層した有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [2] 前記第一の発光層が、第二の発光層よりも陽極側にある請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [3] 前記第一の発光層が、第二の発光層よりも陰極側にある請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [4] 前記第一の発光層のホスト材料が電子輸送性化合物又は正孔輸送性化合物を含み、前記第二の発光層のホスト材料が電子輸送性化合物又は正孔輸送性化合物を含む請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [5] 前記電子輸送性化合物の電子移動度が10<sup>-5</sup>cm<sup>2</sup>/V・s以上である請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [6] 前記正孔輸送性化合物の正孔移動度が10<sup>-4</sup>cm<sup>2</sup>/V・s以上である請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子
- [7] 前記第一の発光層の発光が、青色領域の発光、黄色〜橙色又は赤色領域の発光である請求項1〜6のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [8] 前記第二の発光層の発光が、青色領域の発光、黄色〜橙色又は赤色領域の発光である請求項1〜6のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [9] 白色発光する請求項1〜6のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素 子。
- [10] 請求項1~6のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を含んで構成される表示装置。

WO 2005/091684 PCT/JP2005/004224

[図1]



#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

		PCT/JP2	005/004224		
	CATION OF SUBJECT MATTER H05B33/12, 33/14				
According to Inte	ernational Patent Classification (IPC) or to both national	classification and IPC			
B. FIELDS SE					
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  Int.Cl <sup>7</sup> H05B33/12, 33/14					
Jitsuyo Kokai Ji	Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005				
Electronic data b	ase consulted during the international search (name of d	lata base and, where practicable, search te	erms used)		
C. DOCUMEN	ITS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X Y	JP 2003-264086 A (TDK Corp.), 19 September, 2003 (19.09.03), Par. Nos. [0100] to [0111], [0146]; Fig. 2 (Family: none)		1,2,4,7,8 3,5,6,9,10		
Y	JP 2000-243563 A (Stanley Electric Co., Ltd.), 08 September, 2000 (08.09.00), Par. Nos. [0021] to [0033]; Fig. 1(A) (Family: none)		1-10		
Y	JP 2004-63209 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 28 February, 2004 (28.02.04), Par. Nos. [0024] to [0057]; Figs. 1, 2 (Family: none)		1-10		
X Further do	cuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
* Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  document member of the same patent family			
15 Apri	al completion of the international search	Date of mailing of the international sear 10 May, 2005 (10.05			
	ng address of the ISA/ se Patent Office	Authorized officer			
Facsimile No.		Telephone No.			

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/004224

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
Y	JP 2001-247859 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 September, 2001 (14.09.01), Par. Nos. [0024] to [0057]; Figs. 1, 2 & US 2001/0019782 A1	1-10	
Y	Par. Nos. [0024] to [0057]; Figs. 1, 2	5-6	

#### 国際調査報告

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int.Cl.<sup>7</sup> H05B33/12, 33/14

#### B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.7 H05B33/12, 33/14

#### 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2005年

日本国実用新案登録公報

1996-2005年

日本国登録実用新案公報

1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献				
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号		
X	JP 2003-264086 A (TDK株式会社) 2003.09.19, 【0100】-【0111】、【0146】、【図2】	1, 2, 4, 7, 8		
Y	(ファミリー無し)	3, 5, 6, 9, 10		
Y	JP 2000-243563 A (スタンレー電気株式会社) 2000.09.08, 【0021】~【0033】、【図1】(A) (ファミリー無し)	1-10		

### ▼ C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

#### \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用す る文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願目前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.04.2005

国際調査報告の発送日

10.5.2000

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

2 V

3208

森 竜介

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

	こ(続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
У	JP 2004-63209 A (松下電工株式会社) 2004.02.28, 【0024】~【0057】、【図1】、【図2】 (ファミリー無し)	1-10	
Y	JP 2001-247859 A (富士写真フイルム株式会社) 2001.09.14, 【0024】~【0057】、【図1】、【図2】 & US 2001/0019782 A1	1-10	
Y	WO 99/52992 A1 (出光興産株式会社) 1999.10.21, 特許請求の範囲第4項、第5項 & EP 992564 A1 & JP 11-551483 A & CN 1272868 A & KR 2001013571 A & US 2002/0136924 A1	5-6	
	·		